

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-317392

(43)公開日 平成11年(1999)11月16日

(51)Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

F I

H 0 1 L 21/3065

H 0 1 L 21/302

J

審査請求 未請求 請求項の数3 F D (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平10-134297

(22)出願日 平成10年(1998)4月30日

(71)出願人 000229117

日本ゼオン株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

(72)発明者 後藤 邦明

東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 日

本ゼオン株式会社内

(72)発明者 田中 公章

東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 日

本ゼオン株式会社内

(72)発明者 山田 俊郎

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号

日本ゼオン株式会社総合開発センター内

(74)代理人 弁理士 内田 幸男

(54)【発明の名称】 選択ドライエッチング方法

(57)【要約】

【課題】 窒化シリコン系材料の上に酸化シリコン系材料層が形成されてなる基板上に該酸化シリコン系材料をドライエッチングする際に、選択性を著しく高め、且つ選択比の面内バラツキを十分低くする。

【解決手段】 エッチングガスとして、塩素原子を有する不純物の含有量が1000ppm以下のパーフルオロシクロオレフィンを用いる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 窒化シリコン系材料層の上に酸化シリコン系材料層が形成されてなる基板上で該酸化シリコン系材料層を選択的にドライエッチングする方法において、塩素原子を有する不純物の含有量が1000ppm以下のパーフルオロシクロオレフィンを経エッチングガスとして用いることを特徴とする選択ドライエッチング方法。

【請求項2】 イオン密度が $10^{10}$ イオン/cm<sup>3</sup>以上のプラズマを発生させてエッチングを行う請求項1記載の選択ドライエッチング方法。

【請求項3】 エッチング基板の到達温度が50～150℃である請求項1または2に記載の選択ドライエッチング方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は半導体装置の製造分野などにおいて適用されるドライエッチング方法に関し、特に窒化シリコン系材料層に対して選択性を大きく確保しながら酸化シリコン系材料層をエッチングする方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年のVLSI、ULSIなどにみられるように半導体装置の高集積化および高性能化が進展するに伴い、絶縁膜のドライエッチングにおいても、高異方性、高速性、高選択性、低ダメージ性、低汚染性といった諸要求のいずれをも犠牲にすることなく達成する技術が強く望まれている。

【0003】 酸化シリコン系材料のドライエッチングには、従来よりCHF<sub>3</sub>、CF<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>混合ガス、CF<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>混合ガス、C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>/CHF<sub>3</sub>混合ガスなどのフルオロカーボン系化合物を組成の主体とするエッチング・ガスが用いられてきた。これは、(a)フルオロカーボン系化合物に含まれるC原子が酸化シリコン系材料(以下、SiO<sub>x</sub>ということがある；典型的にはx=2である)層の表面で原子間結合エネルギーの大きいC-O結合を生成し、Si-O結合を切断したり弱めたりする働きがある、(b)SiO<sub>x</sub>層の主エッチング種であるCF<sub>x</sub>ラジカル(典型的にはx=3)を生成できる、さらに(c)エッチング反応系のC/F比(C原子数とF原子数の比)を制御することにより炭素系ポリマーの堆積量を最適化し、レジスト・マスクや下地材料層に対して高選択性が達成できる、などの理由にもとづいている。なお、ここで言う下地材料層とは、主としてシリコン基板、ポリシリコン層、ポリサイド膜などのシリコン系材料層を指す。

【0004】 窒化シリコン(以下、Si<sub>x</sub>N<sub>y</sub>ということがある；典型的にはx=3、y=4である)もシリコン・デバイスに適用される絶縁膜材料である。Si<sub>x</sub>N<sub>y</sub>層のドライエッチングにも、基本的にはSiO<sub>x</sub>層のエッチングと同様のガス組成が適用される。ただし、S

iO<sub>x</sub>層がイオン・アシスト反応を主体とする機構によりエッチングされるのに対し、Si<sub>x</sub>N<sub>y</sub>層はFラジカルを主エッチング種とするラジカル反応機構にもとづいてエッチングされ、エッチング速度もSiO<sub>x</sub>層よりも速い。

【0005】 シリコン・デバイスの製造工程の中には、SiO<sub>x</sub>層とSi<sub>x</sub>N<sub>y</sub>層との間の高選択エッチングを要する工程がある。また、デバイスの微細化、複雑化にともなってSi<sub>x</sub>N<sub>y</sub>層がエッチング・ダメージを防止するためのエッチング停止層として種々の場所に形成されるケースが増えており、そのため、Si<sub>x</sub>N<sub>y</sub>層上でSiO<sub>x</sub>層を高選択エッチングする必要が生じている。

【0006】 具体的には、例えば、オーバーエッチング時の基板ダメージを低減させるために基板の表面に薄いSi<sub>x</sub>N<sub>y</sub>層が介在されていたり、いわゆるONO(SiO<sub>x</sub>/Si<sub>x</sub>N<sub>y</sub>/SiO<sub>x</sub>)構造を有するゲート絶縁膜が形成されていたり、またはゲート電極の表面にSi<sub>x</sub>N<sub>y</sub>層が積層されている場合には、この上で行われるSiO<sub>x</sub>層のエッチングをSi<sub>x</sub>N<sub>y</sub>層の表面で確実に停止させなければならない。

【0007】 ところで、積層される異なる材料層の間の高選択エッチングは、一般に両材料層の原子間結合エネルギーの値が大きく異なっている場合ほど容易である。しかし、SiO<sub>x</sub>層とSi<sub>x</sub>N<sub>y</sub>層の場合、Si-O結合とSi-N結合の原子間結合エネルギーの値が比較的近いために高選択エッチングが難しい。

【0008】 最近、窒化シリコン系材料層に対して高選択性を維持しながら酸化シリコン系材料層をエッチングする方法がいくつか提案されている。例えば、特開平6-275568号公報には、イオン密度が $10^{11}$ イオン/cm<sup>3</sup>以上のプラズマを生成可能なエッチング装置内で、一般式C<sub>x</sub>F<sub>y</sub>(ただし、x、yは自然数であり、y≤x+2の関係を満たす。)で表されるフルオロカーボン系化合物を主体とするエッチング・ガスのプラズマを生成させ、Si<sub>x</sub>N<sub>y</sub>系材料層の上に形成されたSiO<sub>x</sub>系材料層を選択的にエッチングする方法が提案されている。

【0009】 特開平8-31797号公報には、窒化シリコン系材料層の上に酸化シリコン系材料層が形成されてなる基板上で該酸化シリコン系材料層を選択的にエッチングする際に、前記酸化シリコン系材料層を実質的にその層厚分だけエッチングするジャストエッチング工程ではオクタフルオロシクロブタンのようなフルオロカーボン系化合物を主体とするエッチング・ガスを用いたドライエッチングを行い、前記酸化シリコン系材料層の残余部をエッチングするオーバーエッチング工程では前記フルオロカーボン系化合物と窒素含有有機シリコン化合物とを含むエッチング・ガスを用いたドライエッチングを行う方法が提案されている。

【0010】 上記の提案された技術によれば、酸化シリ

コン系材料と窒化シリコン系材料の選択エッチングを高い選択比および優れた面内均一性をもってドライエッチングが可能になるとされている。しかしながら、基板の平坦部における高い選択比は確保できるがコーナー部における選択比のレベルはかなり低く、選択比の面内バラツキは十分満足できるとはいえない。

#### 【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、窒化シリコン系材料の上に酸化シリコン系材料層が形成されてなる基板上に該酸化シリコン系材料をドライエッチングする方法であって、選択性を著しく高め、且つ選択比の面内バラツキを十分低くすることができる方法を提供することにある。

#### 【0012】

【課題を解決するための手段】発明者らは、種々のフッ素含有化合物を用いてエッチングを重ねた結果、エッチングガスとしてオクタフルオロシクロペンテンを始めとするパーフルオロシクロオレフィンを用い、且つ、パーフルオロシクロオレフィン中の塩素原子を有する不純物の含有量を極度に低く抑制することが、上記目的の達成に有効なことを見出し、本発明を完成するに至った。

【0013】かくして、本発明によれば、窒化シリコン系材料層の上に酸化シリコン系材料層が形成されてなる基板上で該酸化シリコン系材料層を選択的にドライエッチングする方法において、塩素原子を有する不純物の含有量が1000ppm以下のパーフルオロシクロオレフィンをエッチングガスとして用いることを特徴とする選択ドライエッチング方法が提供される。

#### 【0014】

【発明の実施の形態】本発明において使用するパーフルオロシクロオレフィンを含むドライエッチング用ガスは、ドライエッチングにおいて、プラズマによってフッ素ラジカルが発生するものであればよく、パーフルオロシクロオレフィンの炭素数は格別限定されないが、通常、3～8、好ましくは4～6、最も好ましくは5である。

【0015】パーフルオロシクロオレフィンの具体例としては、パーフルオロシクロプロペン、パーフルオロシクロブテン、パーフルオロシクロペンテン、パーフルオロシクロヘキセン、パーフルオロシクロヘプテン、パーフルオロシクロオクテン、パーフルオロー1-メチルシクロブテン、パーフルオロー3-メチルシクロブテン、パーフルオロー1-メチルシクロペンテン、パーフルオロー3-メチルシクロペンテンなどが挙げられる。中でも、パーフルオロシクロブテン、パーフルオロシクロペンテン、パーフルオロシクロヘキセン、パーフルオロシクロブテン、パーフルオロシクロペンテン、パーフルオロー3-メチルシクロブテン、パーフルオロー1-メチルシクロペンテン、パーフルオロー3-メチルシクロペンテンなどが好ましく、パーフルオロシクロペンテンが

最も好ましい。

【0016】パーフルオロシクロオレフィン類は、通常、対応する塩素含有環状炭化水素を原料としてフッ素化反応によって製造される。例えば、オクタフルオロシクロペンテンの場合、オクタフルオロシクロペンテンを原料として有機溶媒中、フッ化カリウムと反応させて製造される。当然のことながら反応生成物中にはフッ素化反応が完全に進行しない反応中間体や副生物が混在する。反応条件および反応終了後の精製条件にもよるが、目的とするオクタフルオロシクロペンテンには、塩素原子を有する各種の化合物が不純物として随伴する。代表的な塩素原子含有化合物の例としては、1-クロロ-2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-ヘプタフルオロシクロペンテン、1, 3-ジクロロ-2, 3, 4, 4, 5, 5-ヘキサフルオロシクロペンテン、1, 3, 4-トリクロロ-2, 3, 4, 5, 5-ペンタフルオロシクロペンテン、1-クロロ-1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-ノナフルオロシクロペンタン、1, 4-ジクロロ-2, 3, 3, 4, 5, 5-ヘキサフルオロシクロペンテンおよび1, 4, 4-トリクロロ-2, 3, 3, 5, 5-ペンタフルオロシクロシクロペンテンなどが挙げられる。

【0017】本発明においては、エッチングガスとしてパーフルオロシクロオレフィンを用いることと、該パーフルオロシクロオレフィンに含まれる塩素原子を有する不純物濃度を1000ppm以下に抑制した点に特徴がある。このような要件を満足することによって、窒化シリコン系材料層の上に酸化シリコン系材料層が形成されてなる基板上で該酸化シリコン系材料層を高い選択性をもってエッチングすることができる。

【0018】塩素原子を有する不純物の濃度は1000ppm以下でなければならず、可及的に低いことが望ましい。その濃度は、好ましくは100ppm以下、より好ましくは10ppm以下、最も好ましくは1ppm以下である。塩素原子を有する不純物は、通常、パーフルオロシクロオレフィン類との沸点差を利用した蒸留によりパーフルオロシクロオレフィン類から除去される。好ましくは、フッ素化反応生成物を水で洗浄、乾燥後、常圧下に不活性ガス雰囲気下で蒸留を行う。パーフルオロシクロオレフィン中の塩素原子含有不純物の含有量はガスクロマトグラフィー分析により測定できる。

【0019】本発明のドライエッチング方法においては、エッチングの際に照射するプラズマとして $10^{10}$  cm<sup>-3</sup>以上の高密度領域のものを発生せしめる。特に、 $10^{10}$ ～ $10^{13}$  cm<sup>-3</sup>程度の密度が、より高性能を発現し、微細なパターンを形成するうえで好ましい。プラズマの密度が過度に小さいと、本発明が目的とする特に高いエッチング速度、高い酸化シリコン系材料層選択性を達成することができず、しかもデポジションによるポリマー膜を生成させる場合が多く、好ましくない。

【0020】従来より用いられている並行平板タイプや

マグネトロンタイプの反応性イオンエッチング方式によるドライエッチングでは、一般的に、上記のような高密度領域のプラズマを実現するには不適である。上記のような高密度領域のプラズマを実現するための方法としてはヘリコン波や高周波誘導方式が推奨される。

【0021】本発明のドライエッチング方法において、上記ドライエッチング用ガスおよび所望により併用されるその他のガスを含むガス組成物のエッチング時の圧力は、特別な範囲を選択する必要はなく、一般的には、真空に脱気したエッチング装置内にガス組成物を10torr $\sim$ 10<sup>-5</sup>torr程度の圧力になるように導入する。好ましくは10<sup>-2</sup>torr $\sim$ 10<sup>-3</sup>torrである。

【0022】被エッチング基体の到達温度は、通常、50℃ $\sim$ 150℃、好ましくは70℃ $\sim$ 130℃、より好ましくは80℃ $\sim$ 100℃の範囲である。エッチング処理の時間は10秒 $\sim$ 10分程度であるが、本発明の方法によれば、概して、高速エッチングが可能なので、生産性向上の見地からも10秒 $\sim$ 3分が好ましい。以下、実施例について、本発明を具体的に説明する。ただし、本発明はこれらの実施例によってその範囲を限定されるものではない。

#### 【0023】製造例1

公知の方法により、オクタクロロシクロペンテンをジメチルホルムアミド中でフッ化カリウムと反応せしめてオクタフルオロシクロペンテンを合成した。蒸留精製後、ガスクロマトグラフィーで分析すると、塩素原子を含む不純物が1420ppm（サンプル1）含まれていた。

【0024】このオクタフルオロシクロペンテン500gを50gの超純水で2回洗浄した。乾燥後、60段相当の蒸留塔を備えた蒸留装置を用いて還流比30:1で精密蒸留した。この精密蒸留は、常圧、チッ素ガス雰囲気下で行なった。蒸留により得られた各留分をガスクロマトグラフィーで分析し、塩素原子を含む不純物の含有量を測定した。このようにして、含塩素不純物の含有量が判明した留分を混合して、不純物の含有量が異なる3種類のサンプルを調製した。このサンプル中に含まれる塩素原子を含む不純物の含有量を再度、ガスクロマトグラフィーで測定すると、730ppm（サンプル2）、2ppm（サンプル3）、0.05ppm（サンプル4）であった。

#### 【0025】実施例1

本実施例においては、いわゆるONO（SiO<sub>x</sub>/Si<sub>x</sub>N<sub>y</sub>/SiO<sub>x</sub>）構造を有する層間絶縁膜をエッチングしてコンタクト・ホールを開口せしめた。本実施例でエッチングサンプルとして用いたウェハの構成を説明する。まず、シリコン基板上に、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>下地膜層を形成し、続いてSiO<sub>2</sub>層間絶縁膜第1層を形成した。さらに、上記SiO<sub>2</sub>層間絶縁膜第1層の上には、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>エッチング停止層をパターニングした。このエッチ

ング停止層は、レジストマスクを用いてパターニングすることにより、開口幅約0.6μmの開口部が形成されてなるものである。さらに、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>エッチング停止層の上には、SiO<sub>2</sub>層間絶縁膜第2層を全面被膜形成し、最上層には、所定のパターンを有するレジストマスクを形成した。

【0026】なお、レジストマスクは、開口幅約2μmの開口部が前記Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>エッチング停止層開口部（幅約0.6μm）の真上に位置するようにパターニングした。上記のような多層構造を有する層間絶縁膜からなる直径150mmのウェハをヘリコン波方式によるプラズマエッチング装置（I-4100SH型、アネルバ社製）中にセットし、系内を真空にした後、エッチングガスとして、製造例1、サンプル2で示されるオクタフルオロシクロペンテンを流量12sccmにて導入した。系内の圧力は5mmTorrに維持し、プラズマ密度は5×10<sup>10</sup>イオン/cm<sup>3</sup>に設定した。

【0027】シリコンウェハの表面温度を90℃に保つようにウェハの台を冷却してエッチングを行なった。ウェハ表面温度はサーマルラベルで所定の温度±4℃であることを確認した。その結果、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>下地膜層およびSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>エッチング停止層上の酸化シリコン絶縁膜層が所定のパターンで極めて良好にエッチングすることができた。また、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>エッチング停止層の開口エッジ部はエッチングされず、変形が観察されなかった。ホール壁へのポリマーのデポジションは認められなかった。

#### 【0028】実施例2

製造例1のサンプル3を用いた他は、実施例1と同様にエッチングを行なった。その結果、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>下地膜層およびSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>エッチング停止層上の酸化シリコン絶縁膜層が所定のパターンで極めて良好にエッチングすることができた。また、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>エッチング停止層の開口エッジ部は全くエッチングされず、変形も全く観察されなかった。ホール壁へのポリマーのデポジションは認められなかった。

#### 【0029】実施例3

製造例1のサンプル4を用いた他は、実施例1と同様にエッチングを行なった。その結果、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>下地膜層およびSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>エッチング停止層上の酸化シリコン絶縁膜層が所定のパターンで極めて良好にエッチングすることができた。また、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>エッチング停止層の開口エッジ部は、全くエッチングされず、変形も全く観察されなかった。ホール壁へのポリマーのデポジションは認められなかった。

#### 【0030】比較例1

製造例1のサンプル1を用いた他は、実施例1と同様にエッチングを行なった。その結果、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>エッチング停止層の開口部は、酸化シリコン絶縁膜層と同様にエッチングされ、所定のホール径が維持されなかった。特

に、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ エッチングが停止層のエッジ部が著しく変形した。ホール壁にポリマーデポジションが認められた。

【0031】以上、本発明を3つの具体例について説明したが、本発明は、これらの例に何ら限定されるものではない。サンプルウェハの構成、エッチング条件、使用するエッチング装置やエッチングガスの種類が適宜変更可能であることは言うまでもない。

【0032】

【発明の効果】本発明のドライエッチング方法によれば、酸化シリコン系材料層と窒化シリコン系材料層との間のエッチングを選択的に実現することが可能となる。従って、本発明は微細なデザイン・ルールにもとづいて設計され、高集積度および高性能を有する半導体装置の製造に好適である。

【0033】発明の好ましい実施態様

本発明の選択ドライエッチング方法、すなわち、窒化シリコン系材料層の上に酸化シリコン系材料層が形成され

てなる基板上で該酸化シリコン系材料層を選択的にドライエッチングする方法において、塩素原子を有する不純物の含有量が1000ppm以下のパーフルオロシクロオレフィンを経エッチングガスとして用いることを特徴とする選択ドライエッチング方法の好ましい実施態様をまとめると以下のとおりである。

【0034】1. パーフルオロシクロオレフィンの炭素数は3~8、より好ましくは4~8、最も好ましくは5である。

2. パーフルオロシクロオレフィン中の塩素原子含有不純物の濃度は100ppm以下、より好ましくは10ppm以下、最も好ましくは1ppm以下である。

3. 発生させるプラズマのイオン密度が $10^{10}$ イオン/ $\text{cm}^3$ 以上、特に $10^{10}$ ~ $10^{13}$ イオン/ $\text{cm}^3$ である。

4. 被エッチング基体の到達温度が50~150℃、より好ましくは70~130℃、さらに好ましくは80~100℃である。